

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004821

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-091479  
Filing date: 26 March 2004 (26.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 9 1 4 7 9

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 9 1 4 7 9  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	2220050028
【提出日】	平成16年 3月26日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01M 4/23
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	安田 博
【発明者】	
【住所又は居所】	大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
【氏名】	吉村 恒典
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100097445
【弁理士】	
【氏名又は名称】	岩橋 文雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100103355
【弁理士】	
【氏名又は名称】	坂口 智康
【選任した代理人】	
【識別番号】	100109667
【弁理士】	
【氏名又は名称】	内藤 浩樹
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	011305
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9809938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、かつ使用時に電解液を補充する鉛蓄電池であって、この鉛蓄電池の保管状態において、鉛蓄電池内の電解液量を正極板および負極板をすべて浸漬する状態となるよう設定された所定電解液量の1～35%としたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】

電槽内に外気が侵入しないよう電槽を密閉したことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】

微孔性ポリエチレン等のシートからなる袋状セパレータに前記負極板を収納したことを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】

正極格子の格子骨の少なくとも一部にS bもしくはS nの少なくとも一方を含む鉛合金層を配したことを特徴とする請求項 1、2 もしくは 3 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 5】

電槽内部を酸素を含まないガスで置換したことを特徴とする請求項 1、2、3 もしくは 4 に記載の鉛蓄電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉛蓄電池

【技術分野】

【0001】

本発明は鉛蓄電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

車両のエンジン始動用やバックアップ電源用といった様々な用途に鉛蓄電池が用いられている。鉛蓄電池はアルカリ蓄電池に比較して良好な自己放電特性を有している。しかしながら、その流通過程で長期間保管する間に自己放電が進行し、電池を使用する際に保充電が必要となる場合があった。したがって、鉛蓄電池において自己放電をさらに抑制することは、依然として重要な技術的課題である。

【0003】

一方、鉛蓄電池の正極および負極の格子体として用いる合金として、主にPb-Sb系合金とPb-Ca系合金の2種類があるが、電池の自己放電特性はいずれの合金を用いるかによって大きく変化する。その中でもPb-Sb系合金は铸造性や強度に優れるため、広く用いられているものの、格子体中のSbが自己放電を増大させる。

【0004】

したがって、Pb-Sb系合金を格子体に用いた鉛蓄電池において、特許文献1に示されたような、極板を製造する段階で化成処理を施し乾燥した化成済み極板で電池を組み立て、電池を使用する直前に電解液を注液する方式（乾式即用鉛蓄電池）としたり、化成処理を施していない未化成極板で電池を組み立て、注液して電槽化成した後、電槽内の電解液を排出する方式（湿式即用鉛蓄電池）が用いられてきた。

【0005】

このPb-Sb系合金を用いた鉛蓄電池で用いられる即用式は未使用状態で電池を保管する場合に自己放電を防止できる。しかしながら、一旦注液した後の自己放電は抑制できないという課題が依然として残っている。

【0006】

一方、Pb-Sb系合金に替えてPb-Ca系合金を格子体に用いることにより、鉛蓄電池の自己放電量をPb-Sb系合金を格子体に用いた電池の $1/2 \sim 1/3$ 程度にまで低減することができるものの、電池を保管する温度が高くなるに従い、自己放電量が増大することは免れず、Pb-Ca系合金格子を用いた電池であっても、保管中に補充電が必要となる場合がある。例えば、日本国内を例にとると、空調設備のない倉庫内で電池を保管する場合、夏季には倉庫内の気温は $40^{\circ}\text{C}$ 以上となることもしばしば起こりうることであり、このような倉庫中で保管する場合、数ヶ月毎の補充電が必要となる。

【0007】

そして、補充電が必要となった場合、電池を一旦開梱し、補充電した後、再度梱包する作業が必要である。このような作業は手作業とならざるを得ず、これに係る費用（作業工数、補充電設備や補充電に必要な電力料金）や時間も膨大なものがあり、電池の流通コストを増大させる点で不都合であった。

【特許文献1】 特開昭52-93930号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記したようなPb-Ca系合金を格子体に用いた鉛蓄電池において、その流通過程で長期間保管した場合における自己放電を抑制するものである。また補充電作業の頻度を低減することによって、蓄電池の流通コストを低減するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記した課題を解決するために、本発明の請求項1に係る発明は、正極板および負極板

がPb-Ca系合金からなる格子体を備え、かつ使用時に電解液を補充する鉛蓄電池であって、この鉛蓄電池の保管状態において、鉛蓄電池内の電解液量を正極板および負極板をすべて浸漬する状態となるよう設定された所定電解液量の1～35%とした鉛蓄電池を示すものである。

【0010】

また、本発明の請求項2に係る発明は、請求項1の鉛蓄電池において、電槽内に外気が侵入しないよう電槽を密閉したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0011】

また、本発明の請求項3に係る発明は、請求項1もしくは2の鉛蓄電池において、微孔性ポリエチレン等のシートからなる袋状セパレータに前記負極板を収納したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0012】

さらに、本発明の請求項4に係る発明は、請求項1、2もしくは3の鉛蓄電池において、正極格子の格子骨の少なくとも一部にSbもしくはSnの少なくとも一方を含む鉛合金層を配したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【0013】

また、本発明の請求項5に係る発明は、請求項1、2、3もしくは4の鉛蓄電池において、電槽内部を酸素を含まないガスで置換したことを特徴とする鉛蓄電池を示すものである。

【発明の効果】

【0014】

前記した本発明の構成によれば、鉛蓄電池の保管中に発生する自己放電を抑制することによって、補充電作業の頻度を低減あるいは補充電電氣量を削減できる。また電解液量をより少なくでき、電池重量が低減されること、また、溢液の危険性の低下することにより流通をより容易にする効果を得ることができるため、工業上極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態を説明する。図1に本発明の鉛蓄電池の概略を示す。

【0016】

本発明による鉛蓄電池1はPb-Ca合金からなる正極格子（図示せず）と負極格子（図示せず）を有している。これら格子体に活物質が充填され、それぞれ正極板2および負極板3が構成される。正極板2および負極板3とセパレータ4とを組合せ、同極性極板の集電用耳部5、5'を接合し、極板群とする。これら極板群の必要数が電槽6に収納され、蓋7で電槽6の開口部を覆っている。蓋7には電池内部へ電解液を注液するための注液口8が設けられている。

【0017】

注液口8から電解液を注液し、鉛蓄電池1の電槽化成を行う。電槽化成終了後、電池を反転もしくは吸出し等の方法により注液口8を介して電解液を電池外に排出する。本発明では電解液排出後の電解液量を正極板および負極板がすべて浸漬する状態となるよう設定される所定量の1～35%とする。したがって、図1に示したように、電解液21から正極板2および負極板3が露出した状態となる。なお、輸送途上における電解液の溢液を抑制するため、注液口8に排気栓9を装着した状態とすることが好ましい。

【0018】

正極および負極の格子合金にPb-Ca系合金を用いた鉛蓄電池は、自己放電を促進するSbを含まないため自己放電は抑制されるが、本発明のようにさらに電解液を減らした状態とすることにより、正極板および負極板と電解液とが接している部分が少ないため、自己放電をさらに抑制できる。そして本発明の鉛蓄電池を使用する際に、注液口から電解液を所定電解液量まで補充し、排気栓9を装着すればよい。

【0019】

本発明においてさらに好ましくは注液口8を密閉する。これにより保管中における電池

外部から電池内部に空気中の酸素の流入を抑制し、負極活物質（スポンジ状鉛）の酸化およびこれに引き続いて行われる酸化鉛と電解液中の硫酸との反応による硫酸鉛の生成を抑制する。この密閉は注液口 8 に装着した排気栓 9 の排気口 10 をポリプロピレン樹脂やポリエチレン樹脂といった耐酸性樹脂シート製の粘着テープ 11 で封口したり、排気栓 9 に替えて排気口を有さない密閉栓（図示せず）を注液口 8 に装着すれば良い。なお、粘着テープ 11 を用いる場合、排気栓 9 は必ずしも装着しなくてもよい。また、このような効果をより得るために電池内を窒素ガスあるいはアルゴンガスといった酸素を含まない不活性のガスを封入・置換することが好ましい。

#### 【0020】

また、本発明のさらに好ましい形態として、図 1 に示したようにセパレータ 4 をポリエチレン樹脂を主成分であり、電解液を透過させるための微孔を有したシートを袋状に加工した袋状セパレータ 4 とし、この袋状セパレータ 4 内に負極板 3 を収納した構成とする。この構成において、電解液とセパレータおよび電解液と負極活物質との親和性のため、袋状セパレータ 4 内には電解液が残存する。この残存電解液の液膜が負極板面の一部を覆うことや電解液により袋状セパレータ 4 内面と負極板とが密着することにより、負極板と酸素との接触を抑制することができる。

#### 【0021】

また、負極板上に電解液は存在するものの、その量は極板面に液膜を形成する程度であり、極板が電解液に浸漬された状態よりも著しく少量であるので負極活物質と電解液との接触による自己放電が抑制される。

#### 【0022】

本発明のさらに好ましい形態として、図 2 に示したように、正極板 2 の正極格子体の格子骨 22 の正極活物質 23 と接する表面の少なくとも一部に S b もしくは S n の少なくとも一方を含む鉛合金層 24 を配置する。

#### 【0023】

本発明のように、正極板 2 が電解液にすべて浸漬されず、さらにはリテータ等の電解液含浸体を有さないことによって、電解液の正極板 2 への供給が制限された状況で正極板 2 を電解液湿潤状態とした場合、正極の格子体と活物質界面で不動態膜の生成が促進される。不動態膜は正極格子体のまわりに生成する硫酸鉛あるいは酸化鉛の強固な絶縁体の皮膜で、これが生成すると急激に充電受入性と放電容量が低下し、電池の機能が損なわれる。特に正極に P b - C a 系合金格子を用いた電池はこの不動態膜が生じやすい傾向にある。

#### 【0024】

鉛合金層 24 はこの不動態膜による電池の性能低下を抑制する。S n は不動態膜の導電性を向上する効果を有し、S b は不動態自体の生成を抑制する。なお、S n および S b は少なくとも一方を含めばよいが、S n と S b を両方含む P b - S n - S b 合金を用いてもこの効果を得ることができる。

#### 【0025】

上述の構成を有する本発明の鉛蓄電池は、その保管状態における自己放電が抑制でき、長期間の保管で必要であった補充電の頻度を少なし、補充電に係る諸費用を低減したり、あるいは省くことができる。また、電解液量は少なく電池重量が軽量化されている。そして電池内を密閉した場合は液漏れも抑制されていることとあいまって、鉛蓄電池をより容易に輸送することができる。

#### 【実施例】

#### 【0026】

以下、実施例により、本発明における効果を説明する。

#### 【0027】

以下に示すような構成で J I S D 5 3 0 1 「始動用鉛蓄電池」で規定された 5 5 D 2 3 形電池を組み立て、40℃雰囲気下で 3 ヶ月および 6 ヶ月放置し、放置後の 20 時間率放電持続時間を測定した。

#### 【0028】

従来例の電池A 1は電槽化成後、電解液を排出せず、電解液量を所定電解液量としたものである。この状態において、正極板、負極板およびこれらを集合溶接するストラップはすべて電解液に浸漬された状態であり、1セル当たり700ccとしている。電池A 1は正極にPb-0.06wt%Ca-1.30wt%Sn、負極にPb-0.06wt%Ca-0.30wt%Sn合金のエキスパンド格子を使用した極板を用い、正極5枚および負極6枚で極板群を構成した。セパレータとして孔径数 $\mu\text{m}$ といった微孔を有したポリエチレン製袋状セパレータに負極板を収納した。なお、正極の格子骨の一面に厚さ20 $\mu\text{m}$ のPb-5%Sn合金の層を貼り付けた。なお、注液口には排気栓を装着した。排気栓には電池内部のガスを排出するための排気用の小孔が設けられている。

#### 【0029】

また、他の従来例の電池として、電池A 1において使用する正極板をPb-5%Sn合金の層を格子骨に有さない正極板として電池A 2を作成した。また、電池A 1において袋状セパレータに収納する極板を負極から正極板に変更した電池A 3を作成した。

#### 【0030】

本発明例の電池Bは電槽化成後、電池を反転して注液口から電解液を排出し、当初の1セル当たりの電解液量である700ccから排出後の残存液量を200ccとした。電池Bは正極・負極にPb-Ca-Sn合金のエキスパンド格子を使用した極板を用い、正極5枚および負極6枚で極板群を構成した。セパレータとして微孔を有したポリエチレン製袋状セパレータに負極板を収納した。なお、正極の格子骨の一面に厚さ20 $\mu\text{m}$ のPb-5%Sn合金の層を貼り付けた。なお、注液口はポリプロピレン樹脂製の粘着テープで覆うことにより、電池内を密閉した。

#### 【0031】

本発明例の電池Cは電池Bで用いた粘着テープを使用せず、電池内を外気に開放したものである。また、本発明例の電池Dは電池Bにおいて袋状セパレータに収納する極板を負極から正極板に変更した電池である。また、本発明例の電池Eは電池Bにおいて使用する正極板に替えてPb-5%Sn合金の層を格子骨に有さない正極板を用いた電池である。そして、電池Fは電池Bにおいて注液口を密閉する前に窒素ガスで電池内部を置換した電池である。

#### 【0032】

表1に上記の各電池の放置後の20時間率放電持続時間を示す。なお、本発明の電池B～電池Fは放電する前に排出した分の電解液(1セル当たり500cc)を補充した後、放電を行った。

#### 【0033】

【表1】

電池	放置後の20時間率放電持続時間(時間)		備考
	3ヶ月放置	6ヶ月放置	
A1	18.0	16.2	従来例
A2	18.0	16.2	↑
A3	18.0	16.2	↑
B	18.8	18.0	本発明例
C	18.3	12.0	↑
D	18.2	17.0	↑
E	18.8	14.0	↑
F	19.0	18.4	↑

#### 【0034】



表 1 に示した結果から、本発明例の電池は 40℃ 3 ヶ月までの放置期間では通常の電解液を排出しない電池よりも放電持続時間は長く、優れた自己放電特性を有している。一方、6 ヶ月放置では本発明例の電池 C および E は従来例の電池 A 1 ～ A 3 に比較して放電持続時間が若干短くなる傾向にある。したがって、6 ヶ月程度見込まれる場合には本発明の電池 B、D、または F の構成を採用することが好ましい。

#### 【0035】

また、正極格子骨表面に形成した Pb-Sb 合金層の有無は従来例の電池 A 1 と従来例の電池 A 2 との比較では殆ど放置後の放電持続時間に影響しないことがわかる。一方、本発明例では電池 B と電池 E との比較から明白なように、特に放置期間が 6 ヶ月におよぶ場合には Pb-Sb 層を正極格子骨に配することにより、放置後の持続時間をより長くすることができる。なお、放置期間が 3 ヶ月程度の場合は Pb-Sb 層の有無はいずれも従来例の電池 A 1 ～ 電池 A 2 よりも放置後の放電持続時間の面において優れている。したがって、放置後の補充電の頻度を短くしたり、補充電電氣量を削減することができる。

#### 【0036】

また、特に本発明において負極を袋状セパレータに収納した構成とすることにより、放置後の放電持続時間をより長くすることができる。この効果は従来例の電池からは得られない効果であることがわかる。

#### 【0037】

さらに、上記の本発明例の電池は 1 セル当たり 500cc、電池 1 個当たり 3000cc の電解液を排出しているので流通状態における電池重量を著しく軽量化でき、輸送コストの面で有利である。

#### 【0038】

上記実施例において、Pb-Sb 合金を正極格子骨の表面に形成する例を示したが、Pb-Sn 合金および Pb-Sn-Sb 合金の層を形成した場合においても同様の本発明の効果が得られた。Pb-Sn 合金の例として Pb-5.0wt%Sn、Pb-Sn-Sb 合金の例として Pb-5.0wt%Sn-5.0wt%Sb のものを用いることができる。また、電解液の残存量について、上記の実施例では 28.6%としたが、35.0%から 1%での範囲で本発明の効果が確認できた。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0039】

本発明は鉛蓄電池における自己放電を顕著に抑制することから、鉛蓄電池の保管中における補充電等の保守管理の工数を削減し、また、重量も低減できるからより輸送も容易になるという効果を要することから、特に液式の鉛蓄電池に対して極めて有効である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0040】

【図 1】 本発明の鉛蓄電池を示す破載断面図

【図 2】 正極板を示す断面図

#### 【符号の説明】

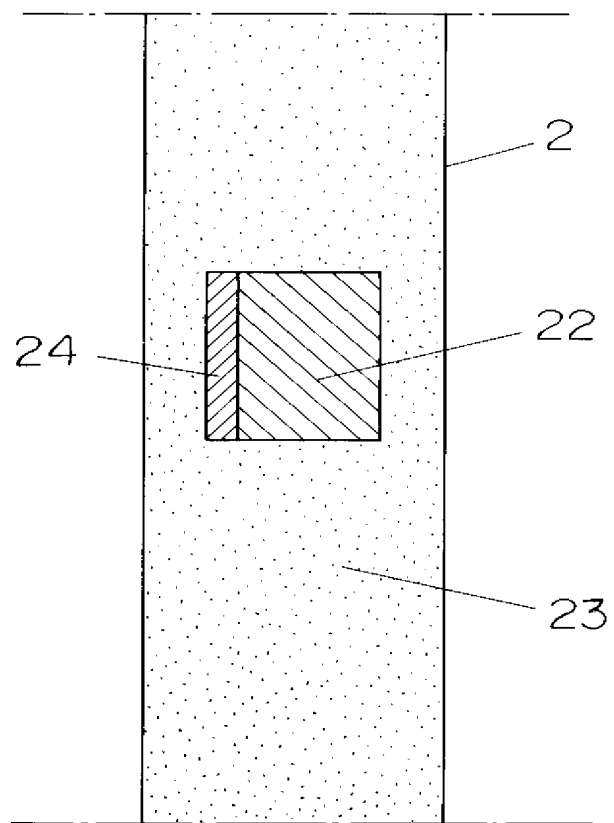
#### 【0041】

- 1 鉛蓄電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ（袋状セパレータ）
- 5、5' 集電用耳部
- 6 電槽
- 7 蓋
- 8 注液口
- 9 排気栓
- 10 排気口
- 11 粘着テープ

- 2 1 電解液
- 2 2 格子骨
- 2 3 正極活物質
- 2 4 鉛合金層



【图 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛蓄電池の保管中の容量低下を抑制し、容量低下した場合に行っていた電池の補充電頻度を削減することにより、補充電に必要な諸費用の削減を図る。

【解決手段】 正極板および負極板がP b－C a系合金からなる格子体を備え、かつ使用時に電解液を補充する鉛蓄電池であって、この鉛蓄電池の保管状態において、鉛蓄電池内の電解液量を正極板および負極板をすべて浸漬する状態となるよう設定された所定電解液量の1～35%とする。

【選択図】 図1

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 8 2 1

19900828

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

松下電器産業株式会社